

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 665 089

(21) N° d'enregistrement national : 90 09502

(51) Int Cl⁵ : B 01 J 23/10, 21/06; F 01 N 3/00, 3/02, 3/10, 3/28

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25.07.90.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.01.92 Bulletin 92/05.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : Spécialités et techniques en
traitement de surface - S.T.T.S. (Société Anonyme) —
FR.

(72) Inventeur(s) : Monceaux Laurence, Annie, Courtine
Pierre, Eugène, Xian Hua et Sri Rahayu Wuryaningsih.

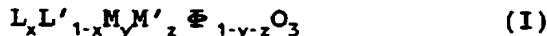
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf
Warcoin Ahner.

(54) Catalyseurs de post-combustion.

(57) L'invention concerne des catalyseurs pour le traite-
ment des gaz de combustion.

Les catalyseurs comportent une phase active du type pe-
rovskite répondant à la formule générale



dans laquelle:

L représente un élément choisi parmi les lanthanides et
les terres rares,

L' représente un élément choisi parmi Sr, Ca, Ba, Ce, K,
Bi, Rb ou Na,

M représente un métal de transition choisi parmi Cr, Mn,
Fe, Co, Ni, ou Cu,

M' représente au moins un métal choisi parmi Pt, Ru, Pd,
Rh, Φ représente une lacune cationique,

$0 < x < 0,5, \quad 0,85 < y < 1, \quad 0 < z < 0,08, \quad \text{avec } 0,85 < y+z < 1.$

Les catalyseurs selon l'invention sont particulièrement ef-
fiques pour l'épuration des gaz d'échappement des mo-
teurs diesel, notamment pour l'élimination des suies.

FR 2 665 089 - A1



CATALYSEURS DE POST-COMBUSTION

La présente invention concerne des catalyseurs de post-combustion pour le traitement des gaz de combustion.

5 Les catalyseurs utilisés pour la dépollution des gaz d'échappement peuvent être classés en deux catégories :

- les catalyseurs d'oxydation totale qui convertissent le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et les hydrocarbures en dioxyde de carbone et vapeur d'eau.

10 - les catalyseurs trois voies permettant à la fois d'oxyder le monoxyde de carbone et les hydrocarbures et de réduire les oxydes d'azote en azote.

15 Pour le traitement des gaz d'échappement, les catalyseurs actuellement employés sont constitués de métaux précieux dispersés le plus finement possible sur une couche d'alumine stabilisée possédant une grande surface spécifique, elle-même recouvrant un nid d'abeille en cordiérite. Ces catalyseurs ont de bonnes performances à l'état neuf mais vieillissent mal du fait du frittage des métaux précieux et de la transformation de l'alumine.

20 On peut constater soit la formation de solutions solides, soit une ségrégation des métaux à l'intérieur ou à l'extérieur des grains, soit un gradient de concentration d'un des métaux du cœur du grain vers la périphérie, selon les modes de préparation. Ces phénomènes sont difficilement contrôlables au 25 niveau de la fabrication industrielle.

L'ensemble de ces phénomènes induit une baisse de surface spécifique et d'activité. De plus, ce type de catalyseur contient des métaux précieux en quantité non négligeable à un prix de revient élevé.

30 La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients.

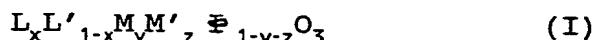
Un objet de la présente invention est une famille de catalyseurs de post-combustion.

35 Un autre objet de l'invention est l'utilisation de ces catalyseurs pour le traitement de gaz d'échappement des moteurs diesel.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de ces catalyseurs pour le traitement de gaz d'échappement des moteurs à essence.

Enfin, un autre objet est un procédé de préparation des catalyseurs selon l'invention.

La présente invention a pour objet des catalyseurs pour le traitement de gaz de combustion comportant une phase active du type perovskite répondant à la formule générale



10 dans laquelle:

L représente un élément choisi parmi les lanthanides et les terres rares,

L' représente un élément choisi parmi Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb ou Na,

15 M représente un métal de transition choisi parmi Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ou Cu,

M' représente au moins un métal choisi parmi Pt, Ru, Pd, Rh,

Φ représente une lacune cationique,

0 < x < 0,5, 0,85 < y < 1, 0 < z < 0,08, avec 0,85 < y+z < 1.

20 Pour les catalyseurs de l'invention, L représente de préférence un élément choisi parmi La, Y, Nd ou Pr.

De préférence, L' représente Sr, L représente La ou Nd et M est avantageusement Mn ou Co.

25 Les catalyseurs selon l'invention peuvent être utilisés pour le traitement des gaz de combustion d'origines diverses. Ainsi, ils sont utiles par exemple pour le traitement des gaz de combustion issus de chaudières au fioul ou de moteurs à combustion interne.

30 Les catalyseurs selon l'invention répondant à la formule (I) sont particulièrement efficaces pour l'épuration des gaz d'échappement des moteurs diesel, notamment pour l'élimination des suies. Les courbes résultant d'analyses thermogravimétriques et d'analyses thermodifférentielles montrent que, dans le cas de suies seules la courbe ATD est constituée de signaux 35 successifs, ce qui tend à prouver que la combustion est imparfaite et sporadique alors que dans le cas de suies au contact du catalyseur, le signal est unique et de grande

intensité, preuve d'une combustion bien meilleure et donc d'un effet catalytique certain. L'utilisation de catalyseurs selon l'invention permet en outre de diminuer notablement la température d'ignition des suies et l'écart entre la température d'ignition et la température de fin de combustion.

Les catalyseurs selon l'invention sont efficaces pour le traitement des composés gazeux des gaz d'échappement, qu'ils s'agissent des composés gazeux (oxyde de carbone, hydrocarbures ou oxydes d'azote) constituant les gaz d'échappement proprement dits des moteurs à combustion interne, ou des oxydes de carbone résultant de la combustion des suies.

Dans ce cas, on utilise, de préférence un catalyseur selon l'invention contenant simultanément au moins un métal noble et une lacune cationique. Ce type de catalyseur répond à la formule (I) dans laquelle $0 < z < 0,01$ et $0,85 < y+z < 1$. La présence de la lacune cationique permet d'avoir des atomes d'oxygène faiblement liés à la surface et par conséquent le phénomène d'oxydation puis de réduction de la surface du catalyseur, nécessaire dans le cas des réactions d'oxydation et de réduction des gaz, est grandement facilité.

Les catalyseurs selon l'invention sont stables thermiquement, même sous atmosphère légèrement réductrice telle que celle des gaz d'échappement d'automobile.

La substitution d'une quantité faible de manganèse ou de cobalt par du platine permet d'éviter l'empoisonnement à soufre et d'augmenter l'activité du catalyseur en ce qui concerne l'oxydation du CO et des hydrocarbures. Le platine n'est pas supporté mais enfermé dans la matrice sous forme de Pt^{4+} , et ceci de façon homogène grâce à la méthode de préparation employée. Par conséquent, il ne risque ni de se transformer en oxyde volatil, ni de perdre son activité du fait du frittage comme dans le cas des métaux supportés sur alumine.

La substitution de manganèse ou de cobalt par du ruthénium permet d'obtenir un catalyseur trois voies éliminant, outre le CO et les hydrocarbures, les oxydes d'azote. De la même façon que le platine, le ruthénium étant dans la matrice perovskite ne peut pas disparaître sous forme d'oxyde volatil.

Les phases actives pérovskite peuvent être synthétisées de diverses façons. La synthèse par voie sol-gel est particulièrement préférée.

Dans un premier procédé, les terres rares, alcalino-terreux et les métaux de transition autres que les métaux précieux sont introduits sous forme de nitrates dans les proportions désirées (quantités stoechiométriques ou non), puis dissous et mélangés soigneusement dans une solution aqueuse d'acide citrique. Les métaux précieux (Pt et Ru) sont 10 introduits sous forme d'acide hexachloroplatinique ou de chlorure de ruthénium. L'évaporation sous vide de cette solution à 70°C dans un rotavapeur mène à la formation d'un gel. Le gel est ensuite calciné à 450°C, la montée en température devant être lente (5°C/h) afin d'éviter les 15 surchauffes locales pouvant être dues au fait que la formation de l'oxyde est fortement exothermique. Le produit solide obtenu est ensuite broyé, puis recalciné sous air à 600°C pendant 6 heures afin d'obtenir une bonne cristallisation et d'éliminer les éléments organiques restants.

20 Dans un deuxième procédé, les terres rares, alcalino-terreux, métaux de transition autres que les métaux précieux sont introduits sous forme de nitrates dans les proportions désirées (stoechiométriques ou non) dans une solution d'acide citrique dissous dans de l'éthylène glycol. Les métaux précieux 25 sont introduits sous forme d'acide hexachloroplatinique et de chlorure de ruthénium. L'ensemble, après homogénéisation, est porté à une température de l'ordre de 250°C, cette étape permettant l'élimination d'une grande partie des nitrates et des composés organiques. Le produit solide obtenu est ensuite 30 calciné une première fois à 450°C, puis à 600°C pendant 6 heures.

Dans les deux procédés, la température de la seconde calcination est critique. Si elle est inférieure à 600°C, le composé recherché n'est pas formé. Si elle est supérieure à 35 600°C, un début de frittage se produit et la surface spécifique du composé diminue, entraînant une diminution des performances du catalyseur.

L'utilisation de ces procédés permet d'obtenir des surfaces spécifiques plus élevées qu'avec des méthodes du type mélange d'oxydes ou d'acétates.

Le catalyseur peut être utilisé sous forme d'extrudés ou bien déposé sur un nid d'abeille constitué d'un matériau réfractaire tel que la cordiérite. Une méthode d'imprégnation permettant une bonne homogénéité du dépôt ayant une épaisseur de l'ordre de 20 à 30 μ m consiste, après avoir synthétisé la phase active, à former une boue par broyage en phase humide dans un broyeur planétaire pendant 12 heures. Le support est alors immergé dans la suspension, puis égoutté. Un courant d'air comprimé permet d'éviter le bouchage des canaux. L'ensemble est ensuite calciné à une température de l'ordre de 600°C. Le catalyseur final est obtenu à l'issue d'une étape d'imprégnation unique contrairement aux catalyseurs constitués de métaux précieux déposés sur alumine qui nécessite une étape d'imprégnation par composant.

La présente invention est décrite plus en détails à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif, mais non limitatif.

EXEMPLE 1

Combustion de suies

Des mesures ont été effectuées sur des suies synthétiques contenant 70% en poids de noir de carbone, 15% de gas-oil et 15% d'huile moteur. Des analyses thermiques différentielles (ATD) sur les suies seules et sur les suies intimement mélangées au catalyseur testé (dans un rapport suies/catalyseurs de 15% en masse) ont été effectuées. L'analyse des courbes obtenues montre l'existence de deux pics de combustion.

Le tableau I suivant donne les températures T_1 et T_2 correspondant respectivement au sommet du 1er et du 2ème pic de combustion, et la température T_3 de fin de combustion.

TABLEAU I

	Catalyseur	T ₁	T ₂	T ₃
5	Néant	350 °C	670 °C	720 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	300 °C	480 °C	660 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} F _{0,1} O ₃	275 °C	460 °C	580 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,999} Pd _{0,001} O ₃	260 °C	450 °C	575 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,999} Pd _{0,001} O ₃ *	325 °C	540 °C	660 °C
10	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pd _{0,008} F _{0,092} O ₃	290 °C	490 °C	660 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pd _{0,008} F _{0,092} O ₃ *	307 °C	525 °C	675 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pt _{0,008} F _{0,092} O ₃	305 °C	460 °C	660 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,999} Pt _{0,001} O ₃	295 °C	485 °C	660 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	305 °C	490 °C	610 °C
15	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,1} O ₃ *	340 °C	560 °C	610 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,008} F _{0,092} O ₃	280 °C	475 °C	635 °C

T₁ : température correspondant au sommet du premier pic de combustion

T₂ : température correspondant au sommet du deuxième pic de combustion

20 T₃ : Température de fin de combustion.

* Catalyseurs vieillis thermiquement à 900 °C pendant 5 h sous air

Ce tableau fait apparaître clairement que tous les catalyseurs proposés, y compris les catalyseurs vieillis thermiquement, ont un effet catalytique notable sur la température de combustion des suies issues des moteurs diesel.

25 EXEMPLES 2 à 4

Les exemples suivants illustrent l'effet des catalyseurs selon l'invention sur les gaz d'échappement de moteur à essence. Les essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

30 - Le catalyseur est sous forme d'extrudés de 2mm de diamètre et de 2mm de longueur.

- Le gaz a la composition suivante : H₂O = 10%

CO₂ = 13%

CO = 1,25%

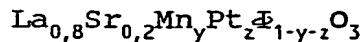
C₃H₈ = 400ppm

NO = 2000ppm

$$\begin{aligned} O_2 &= 0,75\% \\ N_2 &= 74,76\% \\ - VVH &= 100\ 000\ hr^{-1} \end{aligned}$$

EXEMPLE 2

5 Dans cet exemple sont données les performances de catalyseurs d'oxydation de formule générale :



10 Les catalyseurs ont été préparés suivant le second procédé cité précédemment. Dans le tableau II sont données les valeurs des températures nécessaires pour convertir 50% et 98% du CO et des hydrocarbures (Hc) présents dans le gaz. A titre de comparaison les performances d'un catalyseur constitué de platine déposé sur des billes d'alumine (0,3% en masse) sont également données.

15 TABLEAU II

	Catalyseur	$C_{CO50\%}$	$C_{CO98\%}$	$C_{Hc50\%}$	$C_{Hc98\%}$
1	Pt/Al ₂ O ₃	350°C	>550°C	368°C	445°C
20 2	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	400°C	>550°C	365°C	400°C
3	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pt _{0,1} O ₃	365°C	>550°C	350°C	405°C
4	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,999} Pt _{0,001} O ₃	332°C	450°C	345°C	371°C
5	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pt _{0,008} Fe _{0,092} O ₃	335°C	371°C	329°C	361°C

25 Ces résultats montrent que les meilleurs résultats sont obtenus pour une phase active comportant simultanément une lacune cationique et un métal noble en substitution partielle du manganèse.

EXEMPLE 3

30 Cet exemple illustre l'action du ruthénium associé à une lacune en substitution cationique de M quant à la réduction des NO_x et l'action du ruthénium associé au platine ou au palladium et à une lacune quant à l'obtention d'un catalyseur trois voies.

35 Le tableau III donne la composition des catalyseurs testés.

Dans le tableau IV sont rassemblés les résultats obtenus avec les différents catalyseurs.

TABLEAU III

5	Catalyseurs	Composition
	2	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$
	6	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$
	7	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3$
10	8	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ru}_{0,01}\text{Pd}_{0,09}\text{O}_3$
	9	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ru}_{0,01}\text{Pt}_{0,008}\text{Pd}_{0,082}\text{O}_3$
	10	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Ru}_{0,01}\text{Pd}_{0,01}\text{Pd}_{0,08}\text{O}_3$

TABLEAU IV

15	Catalyseur	$C_{\text{CO}50\%}$	$C_{\text{CO}98\%}$	$C_{\text{HC}50\%}$	$C_{\text{HC}98\%}$	$C_{\text{NO}50\%}$	$C_{\text{NO}80\%}$
	2	400°C	>550°C	365°C	400°C	-	-
	6	377°C	500°C	365°C	412°C	412°C	490°C
20	7	365°C	>550°C	350°C	405°C	520°C	>550°C
	8	355°C	480°C	360°C	400°C	350°C	450°C
	9	325°C	360°C	327°C	360°C	360°C	445°C
	10	320°C	370°C	315°C	350°C	345°C	460°C

25 Il apparaît nettement que l'introduction de ruthénium dans la matrice permet la réduction des NO_x , et la substitution simultanée de ruthénium et de platine et d'une lacune catiонique ou de ruthénium et de palladium et d'une lacune catiонique permet d'obtenir un catalyseur trois voies.

EXEMPLE IV

30 Dans cet exemple sont donnés les températures d'amorçage de quelques catalyseurs pour des catalyseurs neufs ou vieillis thermiquement (900°C pendant 5 heures notés *).

TABLEAU V

	Catalyseur	CO	Hc
5	Pt/Al ₂ O ₃	200 °C	200 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pt _{0,008} Fe _{0,092} O ₃	150 °C	150 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Pt _{0,008} Fe _{0,092} O ₃ *	150 °C	200 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	160 °C	200 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃ *	160 °C	250 °C
10	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	212 °C	212 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,1} O ₃ *	200 °C	200 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	180 °C	175 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ *	200 °C	220 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,99} Pt _{0,01} O ₃	183 °C	183 °C
15	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,99} Pt _{0,01} O ₃ *	312 °C	232 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,01} Pt _{0,008} Fe _{0,082} O ₃	150 °C	150 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,01} Pt _{0,008} Fe _{0,082} O ₃ *	160 °C	200 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,01} Pd _{0,01} Fe _{0,08} O ₃	140 °C	135 °C
	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Ru _{0,01} Pd _{0,01} Fe _{0,08} O ₃ *	150 °C	170 °C

20

(*) : Catalyseurs vieillis thermiquement à 900 °C pendant 5 heures sous air

25

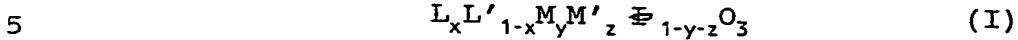
Il apparaît que les températures d'amorçage sont du même ordre de grandeur ou meilleures que celles obtenues avec un catalyseur du type métaux supportés et ceci que le catalyseur soit vieilli thermiquement ou non.

30

Les meilleurs résultats en ce qui concerne les températures d'amorçage des réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures sont obtenus avec des catalyseurs contenant à la fois des métaux nobles et des lacunes cationiques.

REVENDICATIONS

1. Catalyseurs pour le traitement de gaz de combustion comportant une phase active du type perovskite répondant à la formule générale



dans laquelle:

L représente un élément choisi parmi les lanthanides et les terres rares,

10 L' représente un élément choisi parmi Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb ou Na,

M représente un métal de transition choisi parmi Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu,

M' représente au moins un métal choisi parmi Pt, Ru, Pd, Rh,

représente une lacune cationique,

15 $0 < x < 0,5, 0,85 < y \leq 1, 0 \leq z < 0,08$, avec $0,85 < y+z < 1$.

2. Catalyseurs selon la revendication 1, caractérisés en ce que L représente La, Y, Nd, Pr, L' représente Sr, M représente Mn ou Co.

3. Catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que L représente La ou Nd.

4. Catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont sous forme d'extrudé.

5. Catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont déposés sur un support.

25 6. Catalyseurs selon la revendication 5, caractérisés en ce que le support est un nid d'abeilles constitué d'un matériau réfractaire.

7. Catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 ou 6, caractérisés en ce que M' représente au moins Pt ou Pd.

30 8. Catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 et 7, caractérisés en ce que M' représente au moins Ru.

9. Catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que $0 < z < 0,1, y+z < 1$ et $0,85 < y < 1$.

35 10. Utilisation des catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour le traitement des gaz d'échappement contenant de la suie de moteurs diesel.

11. Utilisation des catalyseurs selon la revendication 9, pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à essence.

12. Utilisation des catalyseurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour le traitement des gaz de combustion de chaudières au fioul.

5 13. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre un procédé sol-gel à partir d'une solution de nitrates de L, L' et M, et d'un précurseur de M'.

10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les nitrates de L, L' et M sont dissous dans une solution aqueuse d'acide citrique à laquelle on ajoute le précurseur métal noble M', la solution obtenue est soumise à une évaporation sous vide pour former un gel, le gel est calciné à 15 450°C, le produit obtenu est broyé, puis recalciné à 600°C.

15 15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les nitrates de L, L' et M sont dissous dans une solution d'acide citrique dans l'éthylèneglycol à laquelle on ajoute le précurseur du métal noble M', les nitrates et 20 les composés organiques sont éliminés par un traitement thermique à 250°C, le produit obtenu est calciné à 450°C, broyé puis recalciné à 600°C.

25

30

35

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9009502
FA 445895

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 255 625 (BEIJING POLYTECHNIC UNIVERSITY) * Page 14, dernier paragraphe - page 18, premier paragraphe * ---	1, 2, 3, 5 , 7, 8, 10 , 11, 13, 14
A	US-A-4 049 583 (ALAN LAUDER) * Document en entier * ---	1-11, 13 , 14
A	WO-A-8 905 186 (ASEA BROWN BOVERI) ---	
A	EP-A-0 337 730 (CATALYSTS AND CHEMICALS) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CIS)
		B 01 D B 01 J
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
15-04-1991		BOGAERTS M. L. M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		